

PAT-NO: JP405070921A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 05070921 A

TITLE: PRODUCTION OF FILM-SHAPED THERMOELECTRIC GENERATING
ELEMENT

PUBN-DATE: March 23, 1993

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

MITANI, TSUTOMU

SUZUKI, SHIGEO

INT-CL (IPC): C23C004/12, H01L035/00

US-CL-CURRENT: 427/446

ABSTRACT:

PURPOSE: To stably produce the thermoelectric generating element of an excellent characteristic index at a low cost by supplying a part of the components of the thermoelectric generating element in a gaseous form at the time of melting raw material powder by heat plasma and forming the film-shaped thermoelectric generating element on a substrate.

CONSTITUTION: The film of the thermoelectric generating element consisting of amorphous FeSi_2 is formed by placing a substrate 1 on a holder 2 in a vacuum vessel 9, supplying gaseous working Ar 8 and FeSi_2 powder 7 as a raw material to a heat plasma generator 6, melting the raw material powder 7 by the heat plasma 5 and blowing the molten material to the surface of the substrate 1, then rapidly cooling the melt at the time of forming the film of the thermoelectric generating element consisting of an Fe-Si system on the substrate 1. Since the Si has the m.p. lower than the m.p. of the Fe and is liable to evaporate, the thermoelectric generating element has the compsn. FeSi_x ($x < 2$) and, therefore, the gaseous SiH_4 3 as the auxiliary raw material for replenishment of the Si is supplied from a pipe 4. The thermoelectric generating element of the Fe-Si system on the substrate 1 is replenished with the insufficient Si by the SiH_4 of the auxiliary raw material and the film of the thermoelectric generating element having the compsn. of the FeSi_2 and the excellent characteristic index is stably formed on the substrate 1.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

----- KWIC -----

Abstract Text - FPAR (2):

CONSTITUTION: The film of the thermoelectric generating element consisting of amorphous FeSi_{2-x} is formed by placing a substrate 1 on a holder 2 in a vacuum vessel 9, supplying gaseous working Ar 8 and FeSi_2 powder 7 as a raw material to a heat plasma generator 6, melting the raw material powdery 7 by the heat plasma 5 and blowing the molten material to the surface of the substrate 1, then rapidly cooling the melt at the time of forming the film of the thermoelectric generating element consisting of an Fe-Si system on the substrate 1. Since the Si has the m.p. lower than the m.p. of the Fe and is liable to evaporate, the thermoelectric generating element has the compsn. FeSi_x ($x < 2$) and, therefore, the gaseous SiH_4 3 as the auxiliary raw material for replenishment of the Si is supplied from a pipe 4. The thermoelectric generating element of the Fe-Si system on the substrate 1 is replenished with the insufficient Si by the SiH_4 of the auxiliary raw material and the film of the thermoelectric generating element having the compsn. of the FeSi_2 and the excellent characteristic index is stably formed on the substrate 1.

Document Identifier - DID (1):
JP 05070921 A

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-70921

(43)公開日 平成5年(1993)3月23日

(51)IntCl ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 2 3 C 4/12		6919-4K		
H 0 1 L 35/00		9276-4M		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 4 頁)

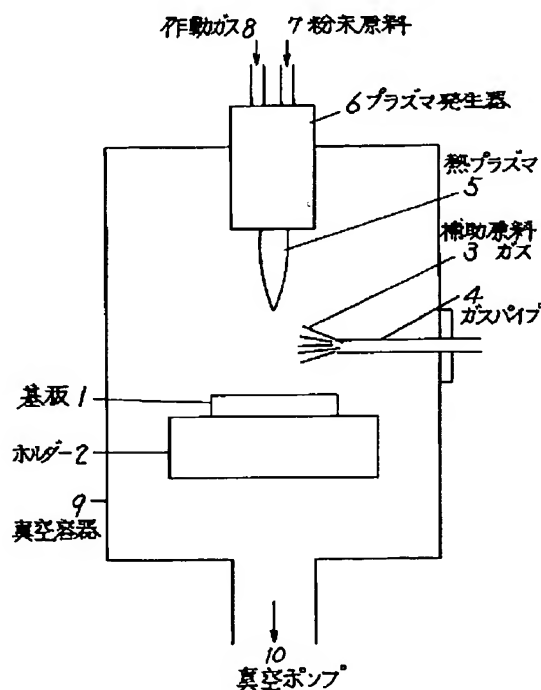
(21)出願番号	特願平3-231567	(71)出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22)出願日	平成3年(1991)9月11日	(72)発明者	三谷 力 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(72)発明者	鈴木 茂夫 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 小銀治 明 (外2名)

(54)【発明の名称】 膜状熱発電素子の製造方法

(57)【要約】

【目的】 粉末溶射と同時に補助原料ガスを供給することを特徴とした熱発電素子の製造方法、およびその製造装置に関するものであり、優れた特性の熱発電素子を低コストで多量に提供することを目的としている。

【構成】 原料粉末7をプラズマ発生器6に供給し熱プラズマ5を通じて基板1上に溶射製膜すると同時に、原料補助ガス3を供給する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】熱プラズマに粉末原料を供給し、この粉末を溶融状態とさせた後に基板上に製膜させてなる膜状熱電素子の製造方法であって、この熱電素子を構成する元素の内、少なくとも一成分以上の元素をガス状態で製膜雰囲気中に供給することを特徴とする膜状熱電素子の製造方法。

【請求項2】ガス状態で製膜雰囲気中に供給する元素は、熱電素子を構成する元素の内、低融点元素である請求項1記載の膜状熱電素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は熱エネルギーを電気エネルギーへ変換したり、あるいは電気エネルギーを熱エネルギーへ変換することで、発電や冷却等を行なう熱電素子に関するものであって、特に膜状熱電素子の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】地球規模での環境保護の中、エアコンにおいても脱フロン化技術が重要となっている。その技術の中でも、熱電素子はフロンを全く使用しない固体冷却素子であり積極的に開発されている。熱電素子は単に冷却するばかりでなく、熱を電気に変換する作用もあるため発電用としても開発が推進されている。

【0003】熱電素子の構成は各種のものがあるが、膜状熱電素子は、素子の小型化、形状の自由度などの点で優れている。その製造方法も各種従来の技術が考案されている。中でも粉体を原料とする溶射方法は、量産性、および特性に影響する膜構造、膜厚の点でその他のICB製膜法、スパッタ製膜法に比べて優れている。

【0004】以下に特開昭60-133769号公報に開示されている従来の技術を引用し、従来の技術を説明する。図2は、上記公報に示されている熱電素子の製造装置の実施例の略図、および図3はこの方法で製造された膜状熱電素子の拡大断面図である。

【0005】この従来例における製造装置は減圧溶射装置を用いている。基板1は、真空ポンプ7により13.3Pa程度の圧力となされた真空容器6内に設置されている。作動ガス2と粉末原料3とをプラズマトーチ発生器4による熱プラズマ5に供給し、基板1に噴射することで基板1上に堆積させる。このとき、熱プラズマ5によって液滴微粒子となった粉末原料は基板1に付着する際、急冷され非晶質状態の熱電半導体となる。

【0006】このような減圧溶射を所定期間実行することにより、図3のごとく、基板1上に数mm以上堆積された非晶質の膜状熱電体8が得られる。この図3に示すように、溶射法によれば膜は非晶質構造となりやすいため、特性指数の大きい熱電素子が比較的容易に得られる。

【0007】また、溶射法は他の製膜方法に比較して製

膜速度が2～4桁以上も大きいため、製造コスト、製造速度等の熱電素子を工業化するうえでの重要なファクターに関しても優れている。

【0008】また、粉末原料は上記公報にも記述されているように、カルコゲン系化合物半導体、硅化物系半導体、それ以外の化合物半導体等などが使用できる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上記の従来技術における課題を、大きい特性指数が得やすい材料の一つであるFe-Si系の熱電素子を製造する場合について記す。

【0010】Fe-Si系では組成がFeSi₂のものが最も高い特性指数が得られる。図2に示す従来の技術を用いてこの組成の素子を製造しようとする場合、粉末原料にFeSi₂を使用したところ、得られた膜の組成はFeSi_x (X<2)となった。

【0011】この組成の素子の特性はFeSi₂のもののほどの特性は得られなかった。この原因はSiの融点が1414℃であり、Feの融点の1536℃よりも低く、溶融、蒸発しやすいことが大きく影響していることがわかった。

【0012】そこで不足していたSiを補充する目的で粉末原料に各種粒径のSi粉末を添加して、プラズマトーチのパワー、作動ガス種類、流量等の各種製膜条件を変えて製膜した。しかし、中には、組成が部分的にFeSi₂となったものもあったが、同時にSi粉末が溶融したものが堆積したためかSiリッチの部分も混在し、いずれにしてもFeSi₂の場合ほどの大きい特性指数が得られるものではなかった。

【0013】また、粉末原料の組成についても各種のもので実現を試みたがいずれも大きい特性指数を得ることは困難であった。

【0014】さらには、熱プラズマの発生手段としては前記溶射技術に用いていたDCプラズマジェット発生器以外にも、高周波熱プラズマジェット発生器、燃焼火炎トーチ等があるが、いずれの方法においても熱プラズマ中に粉体原料を供給することには変わりはないので、同様な組成変化に基づく特性指数の低下は本質的に避け難いものである。

【0015】以上のように、粉末原料を用いた従来の技術では、素子の組成は粉末原料の組成から変化しやすく、その結果特性指数が大きい優れた熱電素子をえることが困難であった。

【0016】本発明は、上記の課題に鑑みてなされたものであり、特性指数の大きい優れた熱電素子を得るための製造方法を提供するものである。

【0017】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本願発明は、粉末原料の供給と同時に素子の構成元素をガス状態で製膜雰囲気中に供給することを特徴とす

るものである。

【0018】より具体的には、熱プラズマに粉末原料を供給し、この粉末を溶融状態とさせた後に基板上に製膜させてなる膜状熱発電素子の製造方法であって、この熱発電素子を構成する元素の内、少なくとも一成分以上の元素をガス状態で製膜雰囲気中に供給することとを特徴とする膜状熱発電素子の製造方法である。

【0019】

【作用】本発明は、従来の溶射方法で課題となっていた前記のような膜組成の変化に対して、粉末原料の供給とともに膜を構成する元素の不足分をガス状態で製膜雰囲気中に補足供給するものである。ガス原料を用いた製膜方法は、一般的にプラズマCVD法等で公知のように、供給流量制御が容易に高精度で行えるため素子の組成を再現性よく正確に制御できるものである。

【0020】また、前記の不足分の補足は粉末を用いないので、膜中に前記のようなSiリッチ部分が混在することはない。従って、例えば前記のようなFeSi₂で発生したSiの不足に対しては、Siを含有する原料を補助原料ガスとして製膜雰囲気に、膜組成がFeSi₂となるようにFeSi₂粉末の溶射と同時に供給すれば、特性指数の大きい優れた特性の熱発電素子が得られるものである。

【0021】

【実施例】以下に、Fe-Si系熱発電素子を本発明により製造する場合の実施例を示す。図1は本発明による熱発電素子の製造装置を示す概略図である。まず装置構成の概略を記す。1は基板であり、この基板上に膜状熱発電素子が製膜される。2は基板ホルダーである。3は補助原料ガスであり、この実施例ではSiH₄ガスをガスパイプ4を通じて基板1と熱プラズマ5との間の製膜雰囲気中に供給している。5は熱プラズマ発生器6に作動ガス8と粉末原料7を供給して発生している熱プラズマである。作動ガスはArガスを用いて、粉末原料はFeSi₂微粉末を用いた。9は基板1、ホルダー2、プラズマ発生器が設置され、真空ポンプ10によって減圧状態とされる真空容器である。

【0022】図1に示す製膜装置を用いて以下の手順で熱発電素子を製膜した。まず基板1をホルダー2の上に設置し、真空ポンプ10にて真空容器9を10Pa程度に真空排気する。はじめには基板1とガスパイプ4との間に設置したシャッター（図示せず）は閉じておく。

【0023】続いて補助ガス3を供給し真空容器9の圧力を所定の圧力に設定するとともに、プラズマ発生器6に作動ガス8としてArガスと粉末原料のFeSi₂とを供給し熱プラズマ5を発生させる。この後に前記シャッターを開くと膜状熱発電素子が基板1上に製膜されていく。

【0024】所定時間の製膜の後に再びシャッターを閉じて、熱プラズマ5を止めるとともに、補助ガス3、粉末原料7、および作動ガス8の供給を止める。その後、基板1を真空容器9から取り出す。

【0025】以上のように製造した膜状熱発電素子の組成は、二次イオン質量分析器での分析結果均一に分布したFeSi₂であり、また膜の結晶性は電子線解析の結果、非晶質であった。その結果、特性指数は従来の技術による熱発電素子に比べて大きいものが得られた。

【0026】

【発明の効果】以上記したように、本発明は優れた特性指数の熱発電素子を、低コストで多量に提供できる熱発電素子の製造方法であるため、産業上の効果は大きいものである。

【0027】尚、以上の詳細な説明では熱発電素子材料がFe-Si系のものを、粉末原料にFeSi₂、補助原料ガスにSiH₄を用いて製造する例を示したが、本発明は熱発電素子材料、およびその粉末原料、さらには補助原料ガスは前記実施例に限るものではない。また、熱プラズマの発生方法は図1に示すようなDCプラズマジェット発生器以外にも、高周波プラズマジェット発生器、あるいは燃焼火炎トーチも使用可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の膜状熱発電素子の製造方法を具現化した熱発電素子の製造装置の構成を示す断面図

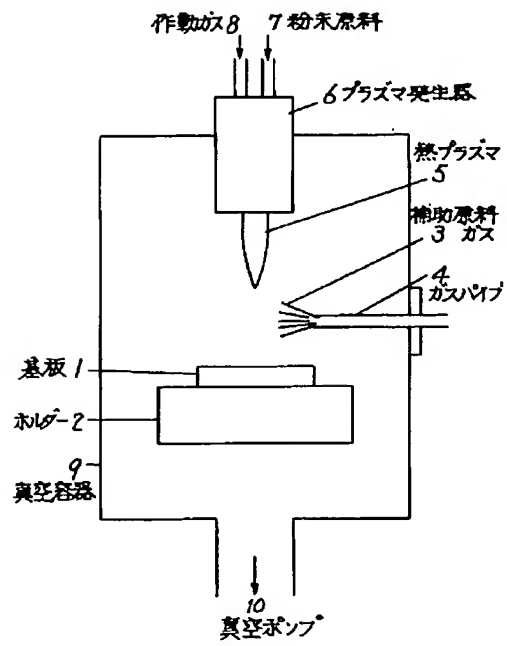
【図2】従来の熱発電素子の製造装置の構成を示す断面図

【図3】同従来装置で製造された熱発電素子の断面図

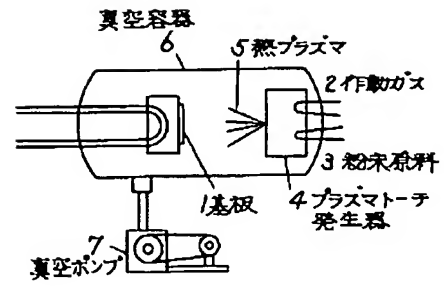
【符号の説明】

- 1 基板
- 3 補助原料ガス
- 5 熱プラズマ
- 6 プラズマ発生器
- 7 粉末原料
- 9 真空容器

【図1】



【図2】



【図3】

